

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年9 月12 日 (12.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/071527 A1

(51) 国際特許分類: H01M 10/30, 4/52

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01948

(22) 国際出願日: 2002 年3 月4 日 (04.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-059638 2001 年3 月5 日 (05.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ユアサ コーポレーション (YUASA CORPORATION)
[JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目
3 番 2 1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古川 健吾 (FU-
RUKAWA,Kengo) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市
古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コーポ
レーション内 Osaka (JP). 金本 学 (KANEMOTO,Man-
abu) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁
目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コーポレーション内

Osaka (JP). 黒葛原 実 (KUZUHARA,Minoru) [JP/JP];
〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号
株式会社 ユアサ コーポレーション内 Osaka (JP). 綿
田 正治 (WATADA,Masaharu) [JP/JP]; 〒569-1115 大
阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション内 Osaka (JP). 押谷 政彦 (OS-
HITANI,Masahiko) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市
古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コーポ
レーション内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO,Teruo); 〒107-6029 東京都
港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 9 階
信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING NICKEL HYDROGEN BATTERY

(54) 発明の名称: ニッケル水素電池の製造方法

(57) Abstract: An enclosed nickel hydrogen battery exhibiting excellent discharge performance, e.g. high rate discharge performance, and high productivity in which a high capacity is achieved by reducing generation of initial negative electrode discharge reserve. A method for manufacturing an enclosed nickel hydrogen battery which comprises positive pole active substance particles composed of a core layer principally comprising a nickel compound containing oxynickel hydroxide, and a surface layer containing a cobalt compound and covering the core layer, and hydrogen occlusion alloy particles, comprising a step for oxidizing cobalt contained in the surface layer of the positive pole active substance and the core layer prior to assembling a battery, a step for performing charge/discharge operation at least once after assembling the battery, and a step for aging the battery following to the charge/discharge operation.

[続葉有]

WO 02/071527 A1



(57) 要約:

本発明の課題は、初期の負極放電リザーブの生成を低減することによって高容量化を達成し、高率放電性能などの放電性能に優れ且つ生産性の高い密閉型ニッケル水素電池を提供することである。

本発明は、オキシ水酸化ニッケルを含むニッケル化合物を主成分とする芯層と、コバルト化合物を含みかつ前記芯層を被覆する表面層とから構成される正極活物質粒子と水素吸蔵合金粒子を備えた密閉型ニッケル水素電池の製造方法であって、電池組立前に正極活物質の表面層に含まれるコバルト及び芯層を酸化する工程と電池組立後少なくとも1回充放電操作を行う工程と該充放電操作後にエージングする工程を含む密閉型ニッケル水素電池の製造方法である。

明 細 書

ニッケル水素電池の製造方法

<技術分野>

本発明は水酸化ニッケルを主成分とする正極と水素吸蔵合金から成る負極を備えたニッケル水素電池(ニッケル金属水素化物電池)の製造方法に関するものである。

<背景技術>

ニッケル水素電池はニッケルカドミウム電池と比べてエネルギー密度が高く、カドミウムを使用しないため環境汚染の虞が少ないところから、携帯電話、電動工具、パーソナルコンピュータ等の機器用電源として広く用いられている。また、前記機器の小型軽量化の進展と多機能化の進展に伴い、その電源である電池に対して、更なる小型化と高容量化が同時に求められている。

ニッケル水素電池は水酸化ニッケル系の活物質を備えた正極と、水素吸蔵合金を備えた負極で構成される。ニッケル水素電池にはペースト式正極が一般的に使用されている。該正極は、粒子状の水酸化ニッケル系活物質に加え、粒子表面に導電性物質の元になる水酸化コバルト等のコバルト化合物を含んでいる。該コバルト化合物は、電池を初期充電する過程において導電性のオキシ水酸化コバルトになり、正極内に導電性ネットワークを形成する。

ところで、初期充電の過程でオキシ水酸化コバルトが生成する反応は不可逆反応であり、一度生成したオキシ水酸化コバルトは元のコバルト化合物に戻ることはない。一方負極においては、初期充電の過程で、正極の不可逆反応に相当する分、放電リザーブと称する、放電に寄与しない余分な容量が蓄積される。

ニッケル水素電池を過充電すると、電解液の水分子の分解が起き、正極で酸素ガスが発生する。この酸素ガス発生は、電池の内圧上昇を招き、液漏れに伴う電池寿命の短縮を引き起こす原因となる。ニッケル水素電池においては、正極で発

生した酸素を負極で吸収することにより電池の内圧上昇を抑える機構を採っている。そのために、負極に充電リザーブと称する、過充電時に水素を発生しないように充電可能な容量を余分に設けている。

以上のような事情により、ニッケル水素電池においては、正極の容量に比べて負極の容量を大きく設定している。従って、ニッケル水素電池の容量は、通常正極の容量によって規定され、これを正極規制方式と称している。

前記の理由により、正極の容量を大きくできれば、ニッケル水素電池の容量を向上させることが可能になる。しかし、正極および負極の充填容積を変えずに正極の容量を大きくしようとするれば、前記放電リザーブ量や充電リザーブ量の低減を図る必要がある。

従来から前記放電リザーブ量を低減する方策が提案されている。例えば特開昭63-152866号公報には、水酸化ニッケルを主成分とする活物質粉末の表面を、予め水酸化コバルトの層で被覆することによって、正極に含まれるコバルトの量を低減する方法が提案されている。しかし、正極に添加しているコバルトの添加量は3～10wt%と少ないため、放電リザーブ低減に顕著な効果が得られなかった。

一方、負極活物質である水素吸蔵合金は保存中あるいは輸送中に空気に触れると表面が酸化され、酸化被膜ができる。該酸化被膜は電子伝導や電極の反応を阻害するため電極の性能を低下させる。一旦できた被膜を取り除くためには、電池組立て前に10サイクル程度充放電を繰り返さなければならなかった。

水素吸蔵合金負極が被膜を持ったままの状態ですべて密閉形電池を組み立てると、負極が設計した通りの性能を発揮せず、容量が極端に低いために、負極容量/正極容量のバランスがくずれ電解液の電気分解が起きて、ガスが発生する。このため電池の内圧が上昇して圧力解放弁が作動して水素が外部に逸散し放電性能低下を招いたり、サイクル性能の劣化を招いたりする。このため、電池組立直後から高い活性を有する水素吸蔵合金負極が望まれていた。

このような問題を解決する方法として、例えば特開平6-88150号公報、特開平7-29568号公報等には水素吸蔵合金を主成分とする負極活物質を、

電池組立て前に予め高温のアルカリ、弱酸、フッ酸の水溶液中に浸漬して表面に生成した被膜を取り除く方法が提案されている。しかしながら、このような方法では高温処理工程に安全上の問題が生じたり、処理後の合金表面に副生成物として、希土類の水酸化物が生成するため、洗浄して除去する必要がある。さらに、処理後の保管中に表面が変質して活性が低下し易い欠点があった。

通常密閉式ニッケル水素電池においては充電リザーブ、および放電リザーブを考慮して正極の充填容量に比べて負極の充填容量を大きくとっている。充放電を繰り返すと、正極の不可逆反応に加えて水素吸蔵合金の腐食および電極に含まれる結着剤等の有機化合物の分解により放電リザーブが増大し、充電リザーブが減少する。その結果、負極と正極の容量のバランスがくずれて容量が減少し、ついには寿命に至る。従って充電リザーブの減少(すなわち、放電リザーブの増大)を抑制する方策が求められていた。

本発明は前記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、前記放電リザーブの低減や充電リザーブの減少抑制によって、電池容量の向上を図り、且つ電池内圧の上昇を抑制したニッケル水素電池を可能にする製造方法を提供せんとするものである。

<発明の開示>

本発明は、オキシ水酸化ニッケルを含むニッケル化合物を主成分とする芯層と該表面層を被覆する酸化数が2価を超えるコバルトの化合物を主成分とする表面層とから成る正極活物質を有するニッケル水素蓄電池を、電池組立て後、充放電サイクル操作を少なくとも1回行った後にエージング処理を行うことを特徴とするニッケル水素電池の製造方法である。

電池を高温でエージング処理を行うと水素吸蔵合金表面に存在している、不動態被膜を除去し電極の活性を高める効果があるのは、電池に組立てる以前に水素吸蔵合金を高温のアルカリ水溶液で処理するのと同じである。但し、本発明の場合、エージング処理以前に少なくとも1回の充放電サイクルを実施する。該充放電サイクルの過程で、端子電圧を制御することによって、合金負極の電位を合金

の腐蝕反応が生じる電位よりも卑に設定することができる。従ってエージング処理時に表面の被膜のみを溶出させ、ある一定レベルまで合金を腐食させることで活性化する。前記水素吸蔵合金負極の電位制御は、電池に組み込んだ後の充放電操作によって初めて容易に実施することが可能となる。

また、前記充放電サイクルを実施することにより、水素吸蔵合金の微細化を起こさせることができる。該微細化が起きると、合金粒子に不働態被膜を持たない面が新たに生じる。該新規な面の出現により負極活性化が促進される。このため、本発明によれば、従来法に比べ、低い処理温度でも十分な活性化効果が得られる。処理温度が低いと、処理に必要なエネルギー量が小さくて済むし、高温を嫌う電池の構成要素、例えば、正極活物質、セパレータや電極のバインダーに対する悪影響を極力抑えることができる利点がある。

前記エージング処理の条件は、温度が $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、時間は $3 \sim 48$ 時間が望ましい。該処理条件でエージングすることによって、エージングの効果を高めることができる。

本発明を適用するニッケル水素電池の水素吸蔵合金負極は、電池に組み込む前に従来行われている何等の活性化処理をしないことが望ましい。また、水酸化ニッケルを主成分とする正極は電池に組み込む以前に、アルカリ水溶液中で酸化剤を用いて酸化処理することにより、その電位を Hg/HgO 電極基準で 0.2 V 以上とすることが望ましい。

正極の開回路電位は正極を構成する活物質の酸化数を反映している。正極の電位が Hg/HgO 電極基準で 0.2 V 以上であれば、前記表面層に含まれる Co の酸化数が確実に 2 価を超えており、且つ芯層に含まれる水酸化ニッケルの Ni の一部が酸化されている。従って、電池に組み込む前の正極の開回路電位は、 Hg/HgO 電極基準で 0.2 V 以上とすることが望ましい。

<図面の簡単な説明>

図 1 は、正極活物質の複合酸化数と正極の充電前開回路電位の関係を示すグラフである。

図 2 は、開放型試験電池の初回充電の充電曲線を示したグラフである。

図 3 は、酸化処理浴中のアルカリ濃度と正極活物質の粉体抵抗の関係を示すグラフである。

図 4 は、エージング後の、負極の腐食生成物量を粉末 X 線回折分析法 (X R D) にて定量した図である。

図 5 は、本発明に係る電池と比較例電池の初期サイクルの容量を示すグラフである。

図 6 は、温度 -20°C における電池の放電容量を示すグラフである。

図 7 は、酸化処理浴温度と電池短絡放置後の容量回復の関係を示すグラフである。

図 8 は、本発明に係る電池と比較例電池のサイクル性能を示すグラフである。

< 発明を実施するための最良の形態 >

本発明においては、オキシ水酸化ニッケルを含むニッケル化合物を主成分とする芯層と該芯層を被覆する酸化数が 2 価を超えるコバルトの化合物を主成分とする表面層とから成る正極活物質を有する正極と水素吸蔵合金を活物質とする負極を備えたニッケル水素蓄電池を、組立て後、充放電サイクルを少なくとも 1 回行った後にエージング処理を行う。

本発明に係るアルカリ蓄電池用正極活物質は、例えば、ニッケルの一部が周期律表の 2 A あるいは 2 B 族元素および Co で置換された水酸化ニッケルを主成分とする芯層と、該芯層を被覆する表面層とから成り、該表面層は Co を含む化合物であって、少なくとも一種の希土類元素 (以下 M と記述する。具体的には、M は、イットリウム (Y)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) などを含む。) を含んでもよい。前記正極活物質の合成において、アルカリ水溶液中で酸化剤を用いて前記表面層に酸化処理を施し、表面層に含まれる Co の酸化数を 2 価を超える値とする。その時の正極活物質の電位を Hg/HgO 電極基準で 0.2 V 以上とすることが望ましい。前記酸化処理過程における酸化剤としては、例えばペルオキシ二硫酸塩、次亜塩素酸塩あるい

は亜塩素酸塩を適用する。また酸化処理過程における酸化処理浴中のアルカリ濃度は少なくとも $8 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上であり、処理温度は 60°C 以上、 120°C 以下で行うことが望ましい。

また前記の如く、電池のエージング処理は、温度が $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、時間は $3 \sim 48$ 時間が望ましい。

前記表面層に含まれる、Coの酸化数が2価を超える値としたコバルト化合物は、正極活物質粒子間に良好な導電性ネットワークを形成する。従来の充電による電解酸化ではCoの酸化数が2価のコバルト化合物の酸化反応が進みにくく、導電性ネットワークを形成し難い。本発明では、アルカリ水溶液中で酸化剤を用いて酸化処理をする。

本発明によると、従来のように電池組み立て後に導電性ネットワーク形成を行うことなく、予め任意量まで正極活物質を酸化処理できるため、放電リザーブ量の低減制御が可能となる。その結果、電池の高容量化を図ることが可能になる。酸化処理によって、正極活物質粒子間に良好な導電性ネットワークを形成する。従って正極に電導性を付与する添加剤が不要になるので、導電材を混合する設備の削除及び電池製造工程の簡略化が可能となる。さらに、本発明においては電池組み立て後、導電性ネットワーク形成のための複雑な多段階化成工程を必要としないため、それら設備の削除及び電池製造工程の簡略化、かつ電池の生産性向上が可能となる。

前記酸化処理に適用する酸化剤としては、過硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、過硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、過硫酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\}$ 、次亜塩素酸カリウム (KClO)、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO)、亜塩素酸ナトリウム (NaClO_2) 等であれば同様の効果が得られる。ただし $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ は酸化処理時に副生成物として刺激臭のあるアンモニアが発生するため、実際の製造には不適である。取り扱いの容易さ、低価格である等の理由によって $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaClO 、 NaClO_2 等が望ましい。

前記酸化処理浴中のアルカリ濃度は $8 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上であることが望ましい。後述の如く、酸化処理浴中のアルカリ濃度を $8 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上にするこ

とによって酸化の効率を高めることができる。

前記酸化処理時の浴の温度は60～120℃が望ましい。後述の如く、浴の温度をこの範囲に保つことによって、Coの酸化数が2価のコバルト化合物の酸化が促進され、オキシ水酸化コバルトの導電性ネットワークができるため、電池を低電圧(放電状態)で長期間放置した後に電池性能の回復を速める効果が生じる。

本発明に係る正極活物質の芯層の主成分である水酸化ニッケルは、高密度水酸化ニッケルであることが望ましい。該高密度水酸化ニッケルの採用によって高いエネルギー密度を達成することができる。さらに水酸化ニッケルのニッケル一部がZn、Mg、Ca等の周期律表の2Aあるいは2B族から選ばれた元素及びCoで置換されていることが望ましい。公知の如く、該置換によって正極の充電受け入れ特性、高率放電性能、サイクル性能が大幅に向上する。特に高密度水酸化ニッケル(Znを固溶状態で含有し、細孔容積が $\leq 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、細孔半径が $\leq 30 \text{ \AA}$ (3 nm)であり、特公平7-77129号、米国再発行特許34,752号に開示がある。)に適用すると高容量で且つサイクル性能に優れた正極活物質が得られる。

なお、前記正極活物質の酸化数は、硫酸第一鉄法により測定した値である。具体的には、先ず、活物質粉末に含まれる活性酸素量を求める。ここでは、0.1 gの試料粉末と1 gの硫酸第一鉄アンモニウムとを秤量し、これを5℃に設定した20体積%濃度の酢酸水溶液に添加する。そして、3～10時間攪拌して完全に溶解させた後、この溶液を 0.02 mol/dm^3 (0.1グラム当量/ dm^3)の過マンガン酸カリウム溶液を用いて滴定し、次の式(1)から活性酸素量を求める。

活性酸素量 (mg/100mg 試料)

$$= 8 \times \left(\frac{X_{Fe}}{392.14} - \frac{0.1 \times f \times V}{1000} \right) \times \left(\frac{100}{X_{sp}} \right) \dots (1)$$

式(1)中、 X_{Fe} は秤量された硫酸第一鉄アンモニウムの量(g)、Vは滴定で使用された過マンガン酸カリウム溶液の量(ml)、fは過マンガン酸カリウム

溶液の補正係数、 X_{sp} は秤量された試料粉末の量 (g) である。

次に、試料粉末中に含まれるニッケル量 (mg / 100 mg - 試料) およびコバルト量 (mg / 100 mg - 試料) を、誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分析法または原子吸光分析法等の方法により定量分析し、次の式 (2) から試料粉末に含まれるニッケルとコバルトの複合酸化数を算定する。

$$\text{酸化数} = \left\{ 1 + \frac{(\text{活性酸素量} / 16000)}{(\text{ニッケル量} / 58690) + (\text{コバルト量} / 58933.2)} \right\} \times 2$$

・・・(2)

式 (2) において、ニッケル量及びコバルト量の単位は、mg である。

本発明における水素吸蔵合金は、例えば AB_5 形で、1 例を挙げれば $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Al_{0.29}Mn_{0.36}$ (Mm はミッシュメタルを表し、La、Ce、Pr、Nd 等の元素を含む) である。本発明においては、電池組立前に前記水素吸蔵合金を活性化処理する必要がない。寧ろ事前に活性化処理をしない方が望ましい。電池に組み込む前に活性化処理を行うと、保管中に変質し易く電池性能の低下に繋がる虞が高い。

<実施例>

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれに限るものではない。

(水酸化ニッケル粒子の合成)

以下、前記周期律表の 2 A あるいは 2 B 族から選ばれた元素が Zn である場合を例にとって記述する。2.0 モルの硫酸ニッケルと 0.12 モルの硫酸亜鉛および 0.05 モルの硫酸コバルトを溶解した 2 dm³ の水溶液に、1 モルの硫酸アンモニウム溶解した 1 dm³ の水溶液を添加し、次いで濃度 40 wt % の苛性ソーダ水溶液を添加して pH を 10 ~ 13 の範囲に維持してアンミン錯体を生成させた。次いで反応系の温度を 40 ~ 50 °C に保ち、反応系を激しく攪拌しながら苛性ソーダ水溶液を滴下して、反応系の pH を 10.5 ~ 11.5 に制御する。

さらに約 12 時間攪拌を継続して、芯層となる球状高密度水酸化ニッケル粒子(平均粒子径: $10\ \mu\text{m}$ 、タップ密度: $2.1\ \text{g}/\text{cm}^3$)を合成した。該芯層の成分比は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が 90 wt%、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ が 2.4 wt%、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が 6 wt% であった。(ここで、wt% のベースは分析に用いたサンプルの重量である。この値は水酸化物換算値であり、サンプルは、水分などの不純物を含むので、合計が 100% にならない場合がある。)

(水酸化コバルト表面層の形成)

前記高密度水酸化ニッケル粒子 100 g 及び適量の水を反応槽に投入し、濃度 2 モル/ dm^3 の硫酸アンモニウム水溶液 30 cm^3 を添加し、さらに苛性ソーダ水溶液を添加して pH を 9 ~ 10 に制御した。次いで反応浴の温度を 40 ~ 50 °C とし、反応系を激しく攪拌しながら、濃度 2 モル/ dm^3 の硫酸コバルト水溶液 65 cm^3 を徐々に添加した。この間、濃度 40 wt% の苛性ソーダ水溶液を滴下して反応浴の pH を 12 ~ 12.5 の範囲に、温度を前記の範囲に保持した。約 1 時間放置後、ろ過、水洗、乾燥して、表面にコバルト水酸化物からなる表面層を有する水酸化ニッケル粒子を得た。前記表面層の粒子全体に対する比率は 7 wt% であった。

(水酸化ニッケル粒子の酸化処理)

前記コバルト水酸化物から成る表面層を有する水酸化ニッケル粒子 50 g を、液温 110 °C の 30 wt% (約 10 mol/ dm^3) の苛性ソーダ水溶液 500 cm^3 (0.5 dm^3) に投入し、十分に攪拌した。続いて 20 g の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 粉末を添加し、同温度を維持しながら 3 時間攪拌を行った後、水洗乾燥して各種水酸化ニッケル系の粉末を得た。

(正極板の作製)

前記活物質粒子とカルボキシメチルセルローズ (CMC) の 0.5 wt% 水溶液とを 80 : 20 の重量比で混合し、ポリテトラフルオロエチレンを 1 wt% 加

えてペースト状とし、該ペーストをニッケル多孔体（市販の発泡ニッケル基板、厚さ：1.4 mm、目付量：450 g/m²）に充填した。次いで80℃で乾燥した後、0.8 mmの厚みにプレスし、ニッケル正極板とした。

（負極板の作製）

MmNi_{3.8}Co_{0.7}Al_{10.3}Mn_{0.2}（但し、Mmはミッシュメタルを表し、La、Ce、Nd、Prの少なくとも一種類の元素を含む希土類元素の複合体である。）で表される組成を有する最大粒径75 μmのAB₅型希土類系の水素吸蔵合金に金属ニッケル粉末を水素吸蔵合金に対して3 wt %加え、さらに結着剤としてポリテトラフロロエチレンを1 wt %加え、メチルセルロースの1 wt %水溶液を15 wt %添加してペースト状とし、穿孔金属鋼板（市販の穿孔鋼板、厚さ：60 μm、開口率：約45 %）の両面に塗布して乾燥した。その後、0.45 mmの厚さにプレスして対極の負極板とした。

（正極の電位と酸化数の関係調査）

該負極板、セパレータと前記ニッケル正極板とを組み合わせ、電解液として比重1.28の水酸化カリウム水溶液を注液し、開放型試験電池を作成した。該開放型電池に電極の電位を測定するための標準電極として、Hg/HgO電極を配置した。

（正極活物質粒子の酸化数の測定）

前記硫酸第一鉄法によって、合成した正極活物質の酸化数を測定した。結果を図1に示す。ここで酸化数は粒子の活性酸素量から算出するが、本活物質粒子の場合にはNiとCoの2種類の遷移金属元素を含むので、両者を複合した価数（複合酸化数）とした。

Co (II) / Co (III) と Ni (II) / Ni (III) の酸化還元電位は式 (3) および式 (4) に示す通りである。



$$E = -54 \text{ mV (vs. Hg/HgO)}$$



$$E = +490 \text{ mV (vs. Hg/HgO)}$$

両者の酸化還元電位の開きが大きいので、Co(II)とNi(II)が共存する場合、酸化電位の卑なCo(II)が優先的に酸化され、ついでNi(II)が酸化される。

各種酸化数を有する正極のHg/HgO電極に対する充電前の開回路電位を図1に示す。複合酸化数が2.08以下の範囲では、主として表面層のCoが酸化され、Niは2価{Ni(II)}のままなので、正極の電位は0 mV (vs. Hg/HgO) 以下である。正極活物質の複合酸化数が大きくなるに従い、表面層のコバルト化合物の酸化が完了し、引き続いて水酸化ニッケルの酸化が起こるために電極電位が上昇する。

(初回充電)

前記開放型電池の初回充電曲線を図2に示す。充電によって、予め酸化処理をしていない、複合酸化数が2.02の正極を用いた電池を充電すると、充電が6%経過するまでは電位は200 mV (vs. Hg/HgO) で平坦となり、その後充電量が増大するに伴い500 mV で2回目の平坦部を有する曲線となる。電位200 mVの平坦部はCo(II) → Co(III)の酸化反応、500 mVの平坦部はNi(II) → Ni(III)の酸化反応に相当する。

前記酸化処理によって、Co(II) → Co(III)の酸化反応を進めるには、Coに対して過剰の酸化剤を作用させる方が望ましい。この時芯層に含まれるNi(II)のNi(III)への酸化反応が起きる。作用させる酸化剤の量が多くなると、Ni(III)の生成量が多くなる。総Niに占めるNi(III)の比率が25%を超えると、局所的に急激な酸化反応が起き、Ni(III)より高次の酸化数を持つ低密度物質、 γ -NiOOHが生成する虞がある。該 γ -NiOOHは活物質の充填密度を低下させるのみでなく、酸化還元反応の可逆性も劣るので充放電サイク

ル性能の低下の原因にもなる。従って前記酸化処理は総Niに占めるNi (III)の比率が25%を超えない範囲に止めることが望ましい。

(酸化処理浴のアルカリ濃度と複合酸化数の関係)

芯層中のNi (OH)₂が90%、Co (OH)₂が2.4%、Zn (OH)₂を6%とし、該芯層表面を7%のCo (OH)₂で被覆した粒子50gを温度110℃の1、4、8、10および12mol/dm³の苛性ソーダ水溶液200mlに投入し、十分に攪拌した後K₂S₂O₈粉末を添加し、表面層のCoおよび芯層に含まれるNiの一部を酸化した活物質粒子を得た。

ここでは、表面層に含まれるCoの全てと芯層に含まれるNiの中25%を酸化することを試みた。酸化の進み具合は使用する酸化剤の種類によるが、水酸化ニッケル系材料に対する酸化剤の投入比率によって所望の酸化数を持ったものを合成することが可能である。各々のサンプルの酸化数の測定結果を表1に示す。

表1

アルカリ濃度 (規定濃度N)	複合酸化数
1	2.21
4	2.22
8	2.22
10	2.21
12	2.22

(正極活物質粒子の電気抵抗の調査)

作製した活物質粒子の比抵抗を測定した。試料粉末を電気絶縁性の錠剤成型器に入れ、20kgfの加圧を加えた状態で導電率を測定した。結果を図3に示す。

図3に示した通り、前記酸化処理浴中のアルカリ濃度が低いと、合成された粉体

の比抵抗が極めて高いことが判る。表 1 に示した酸化数に差が無く、所定通りの酸化数を有する試料であっても、合成された粉体の導電率は、酸化処理浴のアルカリ濃度によって大きく左右される。

このことは、同じ酸化数を持つ Co の化合物であっても、酸化浴中のアルカリ濃度が低いと、導電性に乏しい高結晶性の Co(OH)_2 が生成してしまうためと考えられる。前記の如く、電池の放電効率も活物質の導電率に大きく依存する。従って、高導電性を示す正極活物質を得るためには、酸化処理浴のアルカリ濃度を高く設定することが望ましい。

(性能評価用密閉形電池の作製)

芯層中の Ni(OH)_2 が 90%、 Co(OH)_2 が 2.4%、 Zn(OH)_2 が 6% とし、該芯層に Co(OH)_2 を 7% 被覆した粒子 50 g を温度 110℃ の濃度 10 mol/dm³ の苛性ソーダ水溶液 200 ml に投入し、十分に攪拌した後 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 粉末を添加し、複合酸化数が 2.22 の活物質粒子を得た。これとカルボキシメチルセルローズ (CMC) の 0.5 wt% 水溶液とを 80:20 の重量比で混合し、ポリテトラフルオロエチレンを 1 wt% 加えてペースト状にし、前記発泡ニッケル製多孔性集電体に充填し、乾燥した。ペーストの充填量は、ペーストとして 0.25 g/cm³ 及び 7.5 g/セルであった。その後 0.8 mm の厚さにプレスして正極板とした。

また、前記同様組成が $\text{MmNi}_{3.8}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{10.3}\text{Mn}_{0.2}$ の最大粒径 75 μm の水素吸蔵合金に金属ニッケル粉末を水素吸蔵合金に結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを 1 wt% 加え、メチルセルローズの 1 wt% 水溶液を 15 wt% 添加してペースト状とし、前記穿孔金属鋼板の両面に 0.23 g/cm² の塗布量で塗布して乾燥した。その後 0.45 mm の厚さにプレスして負極板とした。

前記正極板と該正極板に対して 1.6 倍の容量を持つ負極板を組み合わせ、親水化処理を施したポリプロピレン不織布製のセパレータを介して渦巻き状極板群とし、該極板群を金属製電槽缶に挿入後、比重 1.29 の苛性カリ水溶液を主成分とする電解液を 2.45 g/セル注液して、公称容量 1450 mAh の AA サ

イズ（高さ：50 mm、直径：14.5 mm）の密閉型ニッケル-水素電池を作製した。

（初回充放電）

前記電池を次の条件で充放電試験に供した。試験温度は20℃とした。初充電を1/50 ItAで12時間行い、引き続いて1/10 ItAで10時間行った。その後1/4 ItAで端子電圧が1.0 Vになるまで放電した。

（エージング）

前記初回充放電後の電池（放電後の電池）を、温度20、40、60、80および100℃で、それぞれ時間1、3、5、10、20、40および60時間エージングした。比較のため初充電を行わず組立て後、単にエージングしただけのもの、初回充放電操作後エージングを行わないものと特性を比較した。サイクル性能評価は電流0.5 ItAで115%充電し、電流0.5 ItAで終止電圧1.0 Vまで放電することとし、該条件にて充放電を繰り返した。

腐蝕とは、表面の不動態被膜を除去すると同時に、合金に含まれる電解液に溶出する元素（希土類、Mn、Al、Coなど）を溶出させ、表面に金属Niリッチな層を形成させることを意味する。前記の如く、活性化を図るためには、ある一定レベルの腐蝕を要する。その腐蝕レベルは上記エージング温度40～80℃の時のレベルに相当する。

充放電サイクル4サイクル経過後に電池を解体して負極を取り出し、腐蝕生成物である $Mm(OH)_3$ 量をXRDにて測定した。結果を図4に示す。エージングの温度が高くなるにつれて、腐蝕生成物量が飽和量に達する迄の時間が短くなり、一方20℃放置では腐蝕生成物量が飽和量に達する迄の時間が長く、且つ飽和量が低いことが判る。例えば60℃でエージングを行う場合、腐蝕生成物量が飽和に達するまでの時間は20時間である。

上記電池を温度20℃において充放電サイクル試験に供した。図5に試験結果を示した。放電容量は設計容量値に対する比率で示した。放置時間は図4より求

めた腐蝕生成物量が飽和量に達する迄とした。エージング温度が高くなるにつれ放電容量が安定するのに要するまでのサイクル数が少なくなっている。通常エージングしていない電池の場合、容量が安定する迄には数サイクルの充放電を必要とする。それに比べ、本発明電池の場合、放電容量が安定するまでの充放電サイクル数を低減できる。このように、水素吸蔵合金の活性化速度は腐蝕生成物量と相関関係にある。また、エージング前に充放電を行っていない電池においては、放電容量の安定までに、少なくとも10回程度の充放電の繰り返しの要することが判る。

図6は前記AAサイズの密閉型ニッケル水素電池の温度 -20°C における低温放電試験の結果を示す図である。放電容量は同じく設計容量に対する比率で示した。放置時間は図4より求めた負極腐蝕生成物濃度が飽和に達する迄とした。試験実施は初充電から数えて（初回充電を含めて）4サイクル目および10サイクル目で行った。充電は温度 20°C で電流 0.5ItA で115%行った。放電は温度 -20°C で電流 1ItA 、放電終止電圧を 1V とした。

エージング温度が上昇するにつれて、初期充放電サイクルから良好な放電性能を示す。また、エージング前に1回充放電させることによって、さらに良好な放電性能が得られる。これは、1回充放電したことおよび高温で放置したことにより合金の活性化が促進されたためと考えられる。エージング温度が 20°C の場合には、低温放電性能の向上は認められず、エージング温度が 40°C 以上の時に放電容量が公称容量に対して40%以上の値が得られているところからエージング温度としては 40°C 以上が望ましい。

また、エージング時間が1時間未満の場合、エージングの効果が十分に得られないことも判った。一方80時間以上に亘るエージングを行ってもそれ以上の大きな低温放電性能の向上は認められない。温度 60°C を超える範囲で80時間を超えるエージングを行うと常温放電での放電容量の低下が認められた。これは正極のダメージによるものと考えられる。このことからエージング時間は3時間以上80時間以内が望ましい。

(酸化処理浴温度の影響)

ここでは、水酸化ニッケル系材料の酸化処理浴の温度の影響を調べる目的で、前記の方法に従って、複合酸化数 2.20 を狙いとし、酸化処理浴の温度を 30、50、70、90、110℃の 5 水準にて正極活物質粒子の酸化処理を行った。

前記 4 水準の温度で処理をした正極活物質を適用した正極と、これらの正極に対して 1.70 倍の容量を持つ負極を組み合わせ、容量 1450 mAh の AA サイズの密閉型ニッケル水素電池を作製した。該電池を 1/50 ItA で 12 時間充電し、引き続いて 1/10 ItA で 10 時間充電した。0.2 ItA で 1.0 V まで放電した後、温度 60℃で 48 時間エージング操作を行った。エージング後 1/10 ItA 充電、2/10 ItA 放電の操作を 5 回繰り返し、公称容量が達成されることを確認した。続いて、4 Ω の抵抗をつないで温度 60℃において 36 時間放置した（放電させた）。放置後 20℃にて 1/10 ItA 充電、2/10 ItA 放電を行い、放置後の容量回復の状況を調べた。

前記試験の結果を図 7 に示す。酸化処理浴温度が 90℃以上の場合、放置後の容量回復が優れていることが判る。これは酸化処理浴の温度を高く設定することによって、水酸化ニッケル系粒子表面層のコバルト化合物から成る導電性ネットワークの耐久性が向上し、放置後もダメージを受けなかったことによると考えられる。このことから酸化処理浴の温度は少なくとも 70℃以上、より望ましくは 90℃以上が良い。一方、酸化処理浴の温度の上限は特別限定はないが、酸化処理の安全性を考慮して、使用する処理浴の沸騰点以下が適当である。

前記と同様にして、容量 1450 mAh の AA サイズの密閉型ニッケル水素電池を作製した。ここでは、本発明実施例電池として、前記の方法に従って複合酸化数酸化値 x を 2.28 とした正極活物質を、また、比較例として酸化処理を施さない β -Co(OH)₂ で被覆した Zn、Co 固溶形水酸化ニッケル活物質を適用した。該比較例正極活物質の複合酸化数は 2.02 であった。これらの正極と該正極に対して 1.65、1.60 および 1.55 倍の容量を持つ負極を組み合わせ、密閉型電池を作製した。

該電池を、1/50 ItA で 12 時間充電を行った後、続いてさらに 1/10

1 I t A で 1 0 時間充電した。0. 2 I t A で 1. 0 V まで放電した後に、その後温度 8 0 °C で 1 8 時間エージング後、1 I t A 充電、1 I t A 放電で充放電サイクル試験を実施した。結果を図 8 に示す。本発明に係る酸化処理した活物質を用いた電池は、比較例電池に比べ、優れたサイクル性能を示す。寿命に至った電池は、内部インピーダンスが上昇し、これによって放電性能が劣化している。さらに図 8 に示したように、本発明に係る酸化処理をした活物質を用いると、電池寿命に悪影響を及ぼすこと無く、正極容量に対する過剰の負極容量（リザーブ量）の削減が可能である。このため、過剰の負極充填を必要とせず、さらなる高容量を図ることが可能となる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001 年 03 月 05 日出願の日本特許出願（特願 2001-059638）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

上述した如く、本発明の請求項 1 によれば、負極の初期の放電リザーブ生成を低減することによって負極充填容量を小さくし、正極充填容量を大きくすることで、高容量化を達成し、且つ、高率放電性能、充放電サイクル性能、放置後の容量回復性能が優れたニッケル水素電池（ニッケル金属水素化物電池）を提供できる。請求項 2 によれば、負極水素吸蔵合金の腐食を低減でき、かつ電池の活性化を促進する効果がある。請求項 3 によれば正極の導電性を高め、活物質利用率の高い正極実現できるので、電池の容量を高める効果がある。請求項 4 および請求項 5 によれば、請求項 3 の効果をさらに高めることができる。

請 求 の 範 囲

1. オキシ水酸化ニッケルを含むニッケル化合物を主成分とする芯層と、該芯層を被覆する酸化数が2価を超えるコバルトの化合物を主成分とする表面層とから成る正極活物質を有するニッケル水素蓄電池を組立て後、充放電サイクル操作を少なくとも1回行った後にエージング処理を行うことを特徴とするニッケル水素電池の製造方法。

2. 前記エージング処理の温度が40～80℃であり、時間が3～48時間であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のニッケル水素電池の製造方法。

3. 前記正極活物質がアルカリ水溶液中において酸化剤によって酸化処理したものであり、該酸化剤がペルオキシ二硫酸塩、次亜塩素酸塩又は亜塩素酸塩であり、酸化処理に用いるアルカリ水溶液中のアルカリ濃度が8 mol/dm³以上、処理温度が60℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のニッケル水素電池の製造方法。

4. 前記酸化処理により、電池組立て前の正極活物質の電位をHg/HgO電極基準で0.2V以上とすることを特徴とする請求の範囲第3項記載のニッケル水素電池の製造方法。

5. 前記正極活物質の酸化処理において、正極活物質に含まれるニッケルの中4～25%を酸化することを特徴とする請求の範囲第3項記載のニッケル水素電池の製造方法。

図 1

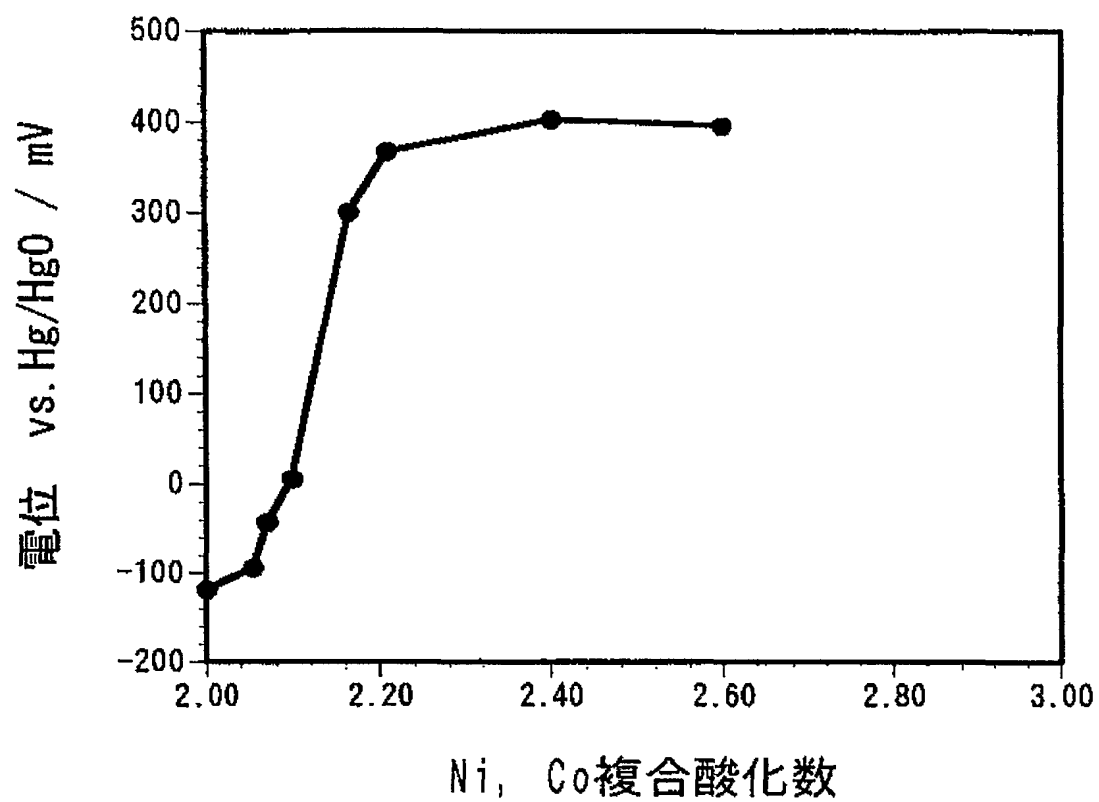


図 2

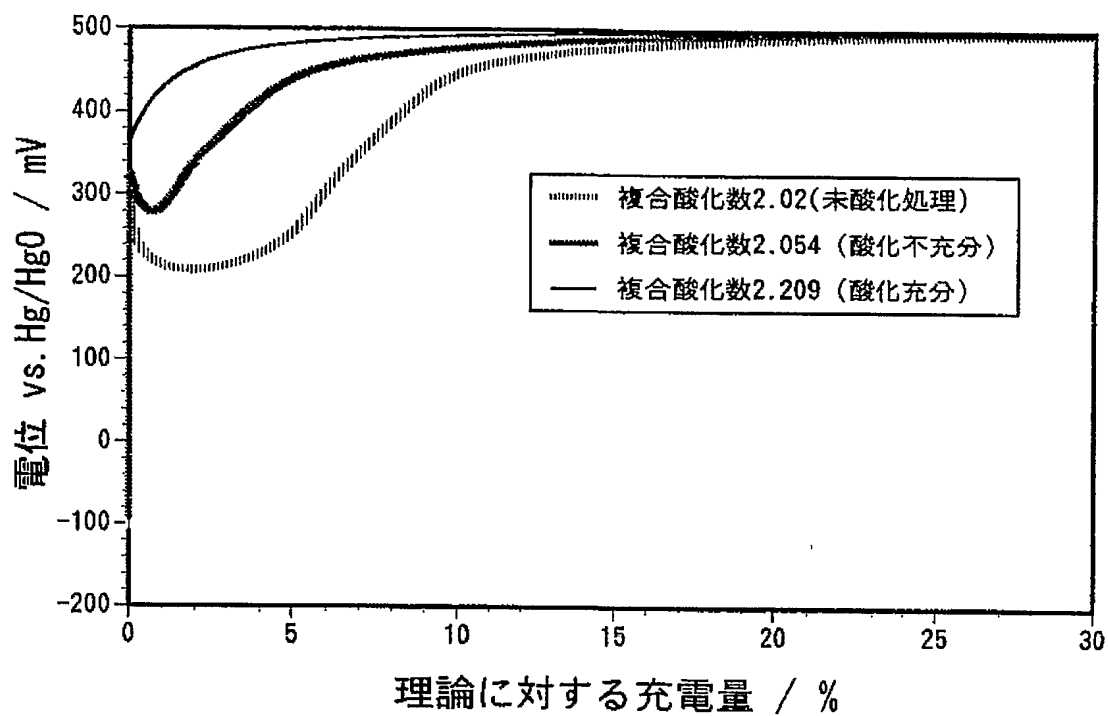


図 3

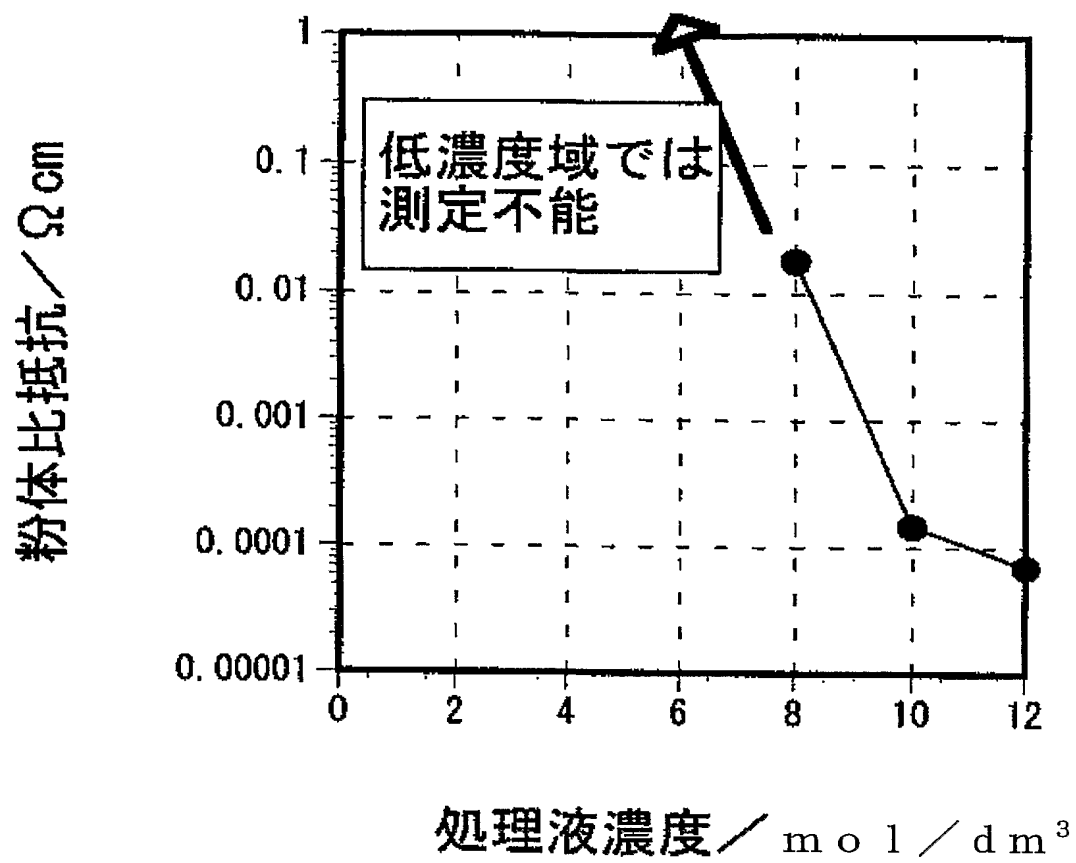


図 4

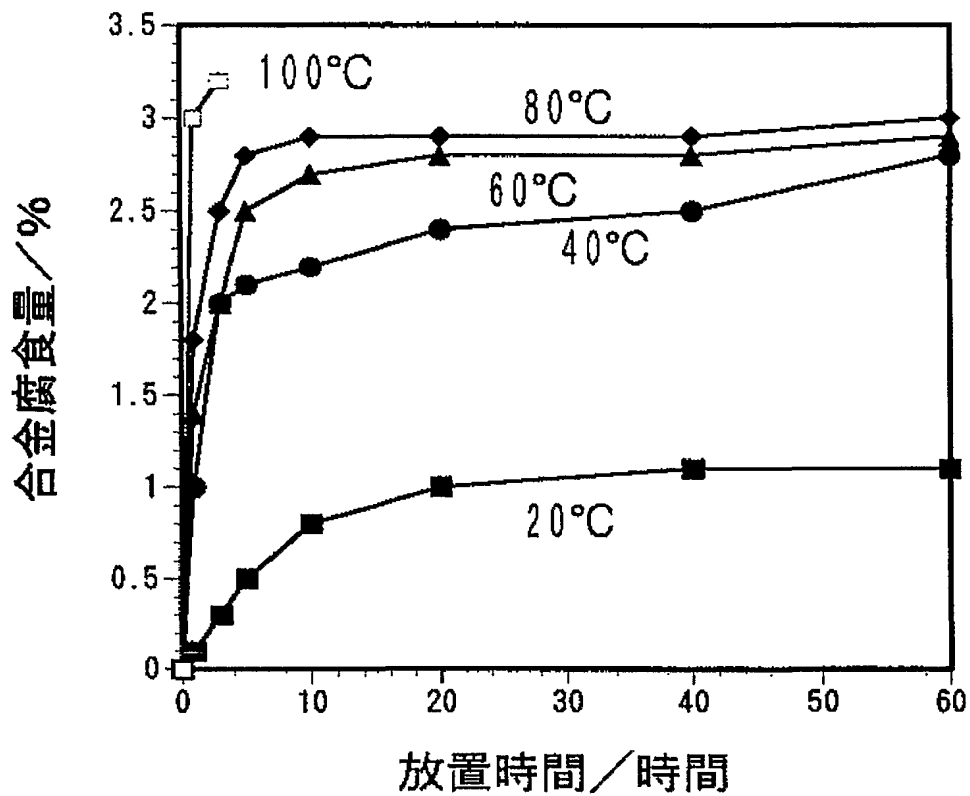


図 5

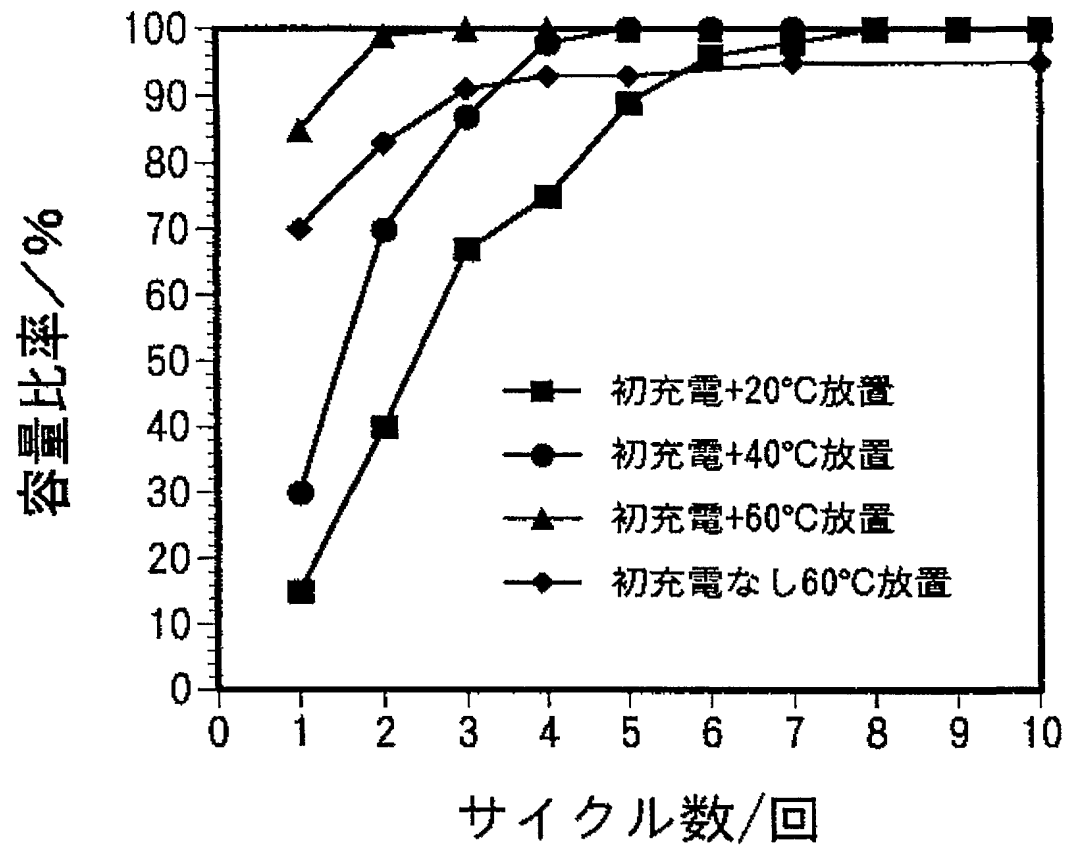


図 6

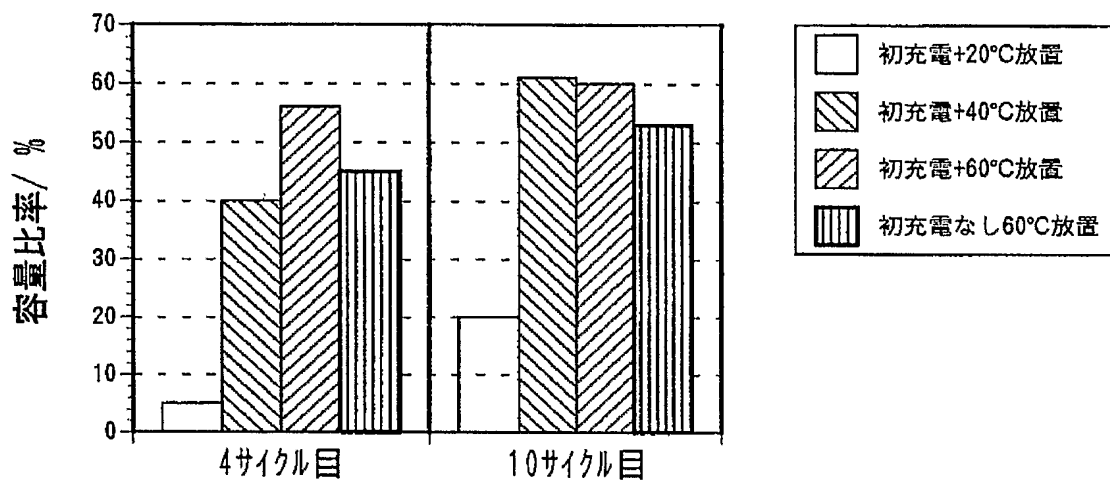


図 7

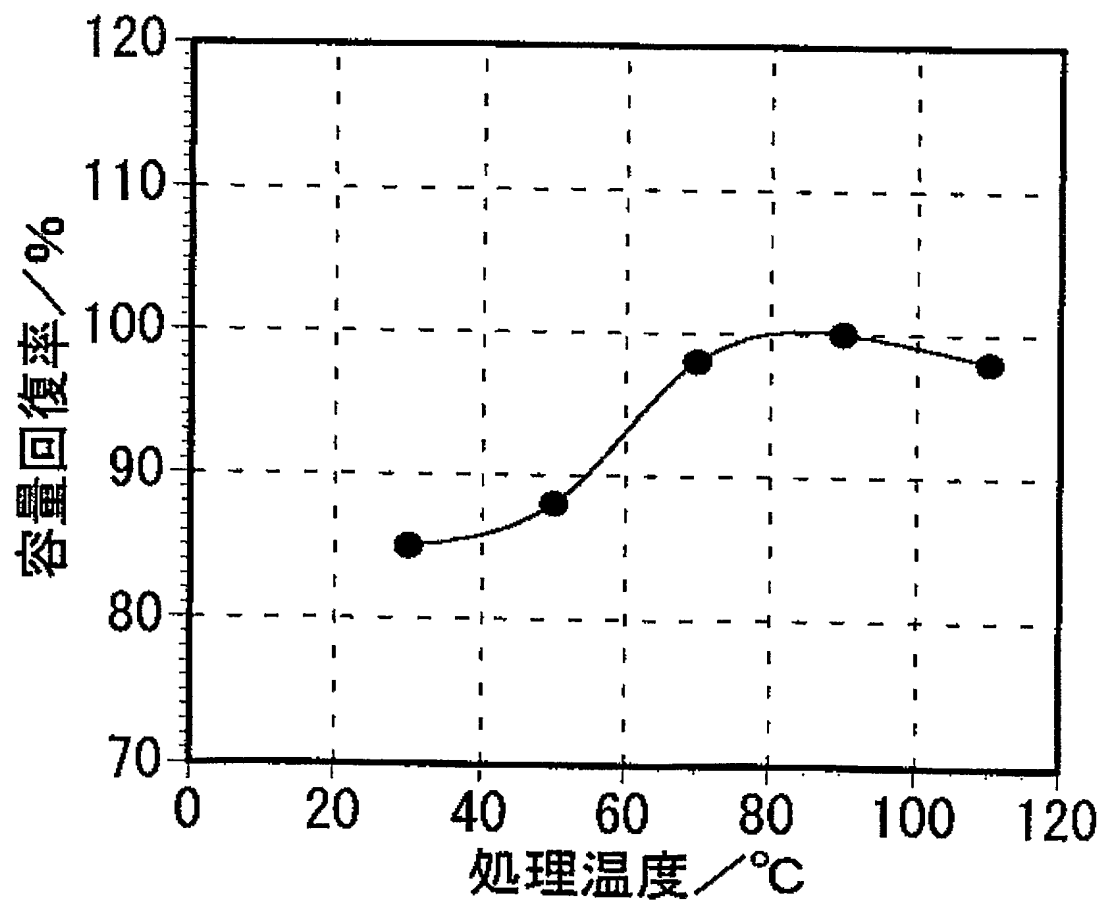
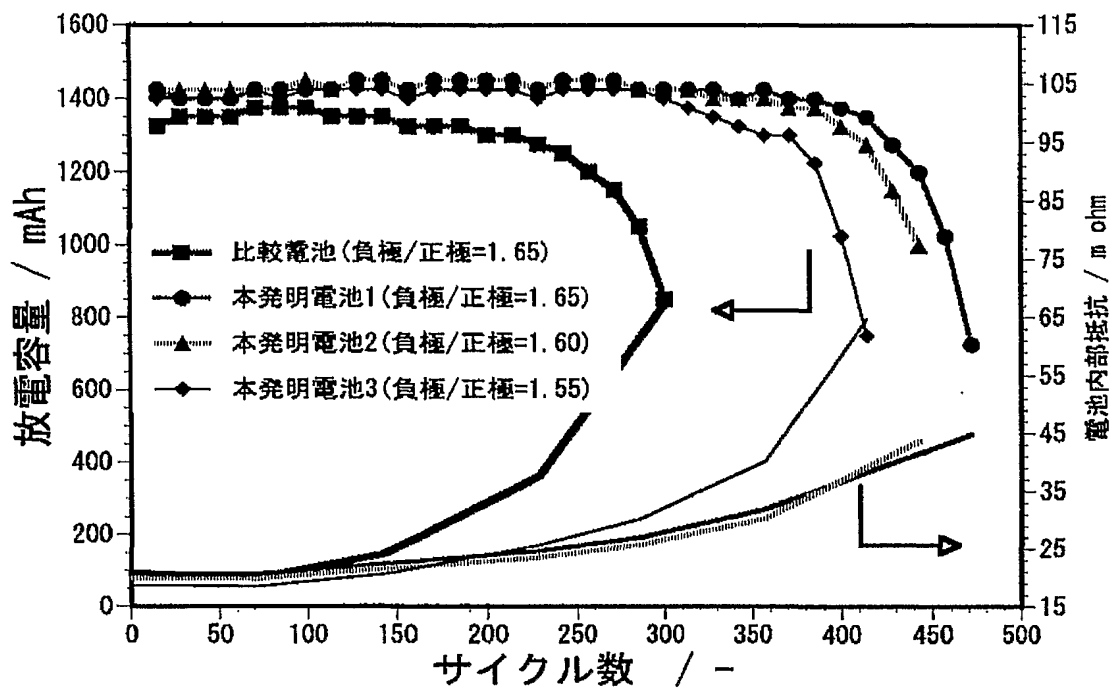


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/30, H01M4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/30, H01M4/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-338645 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 December, 2001 (07.12.01), Claims; Par. Nos. [0022] to [0029], [0041] to [0050], [0058] to [0059] (Family: none)	1
Y A	JP 11-25968 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), Par. Nos. [0028] to [0039] (Family: none)	1-2 3-5
Y A	JP 11-219701 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Par. Nos. [0026] to [0027] (Family: none)	1-2 3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2002 (02.04.02)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2002 (16.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01948

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	FR 2778023 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), Page 6, line 23 to page 8, line 3 & JP 2000-21401 A (GS Merukotekku K.K.), 21 January, 2000 (21.01.00), Par. Nos. [0021] to [0023]	1-2 3-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/30 H01M4/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/30 H01M4/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2001-338645 A (松下電器産業株式会社) 2001. 12. 07 【特許請求の範囲】、【0022】～【0029】、【0041】 ～【0050】、【0058】～【0059】 (ファミリーなし)	1
Y A	JP 11-25968 A (松下電器産業株式会社) 1999. 01. 29 【0028】～【0039】 (ファミリーなし)	1-2 3-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 02

国際調査報告の発送日

16.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 11-219701 A (三洋電機株式会社) 1999.08.10 【0026】～【0027】 (ファミリーなし)	1-2 3-5
Y A	FR 2778023 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 1999.10.29 page 6, line 23～page 8, line 3 & JP 2000-21401 A (ジーエス・メルコテック株式 会社) 2000.01.21 【0021】～【0023】	1-2 3-5